

|  |  |
|--|--|
| (19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)                     | (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)  |
| (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)                     | (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)  |
| (11) 【公開番号】 特開 2001-159074 (P2001-159074A) | (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 159074(P2001 - 159074A) |
| (43) 【公開日】 平成 13 年 6 月 12 日 (2001. 6. 12)  | (43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 13 year June 12 day (2001.6.12)                               |
| (54) 【発明の名称】 布帛の片面改質方法及び片面が改質された布帛         | (54) [Title of Invention] ONE SURFACE REFORMING METHOD AND ONE SURFACE OF CLOTH WERE IMPROVED CLOTH                    |
| (51) 【国際特許分類第 7 版】                         | (51) [International Patent Classification 7th Edition]   |
| D06M 14/18                                 | D06M 14/18   |
| C08F 2/52                                  | C08F 2/52  |
| D06M 10/02                                 | D06M 10/02   |
| H05H 1/24                                  | H05H 1/24  |
| 【FI】                                       | [FI]   |
| D06M 14/18                                 | D06M 14/18   |
| C08F 2/52                                  | C08F 2/52  |
| D06M 10/02 C                               | D06M 10/02 C   |
| H05H 1/24                                  | H05H 1/24  |
| 【審査請求】 有                                   | [Request for Examination] Examination requested  |
| 【請求項の数】 4                                  | [Number of Claims] 4   |
| 【出願形態】 OL                                  | [Form of Application] OL   |
| 【全頁数】 11                                   | [Number of Pages in Document] 11   |
| (21) 【出願番号】 特願 2000-113497 (P2000-113497)  | (21) [Application Number] Japan Patent Application 2000 - 113497(P2000 - 113497)                                       |
| (22) 【出願日】 平成 12 年 4 月 14 日 (2000. 4. 14)  | (22) [Application Date] 2000 April 14 day (2000.4.14)  |
| (31) 【優先権主張番号】 特願平 11-269461               | (31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 269461  |
| (32) 【優先日】 平成 11 年 9 月 22 日 (1999. 9. 22)  | (32) [Priority Date] 1999 September 22 day (1999.9.22)   |

22)

(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 301000011

[Applicant Code] 301000011

【氏名又は名称】 経済産業省産業技術総合研究所長

[Name] ECONOMIC INDUSTRY ECONOMICAL INDUSTRY  
TECHNOLOGY CENTRAL RESEARCH LABORATORY  
LENGTH

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 1-3-1

(74) 【上記1名の復代理人】

(74) [Coattorney(s) Representing 1 Applicants]

【識別番号】 100065215

[Applicant Code] 100065215

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】 三枝 英二

[Name] SAEGUSA EIJI

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 591288056

[Applicant Code] 591288056

【氏名又は名称】 パール工業株式会社

[Name] PEARL INDUSTRY KK

【住所又は居所】 大阪府大阪市住之江区南加賀屋3丁目8番13号

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Suminoe-ku south Kaga  
house 3-Chome 8 turn 13 number

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 599058110

[Applicant Code] 599058110

【氏名又は名称】 日新繊維株式会社

[Name] NISSHIN FIBER KK

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区島之内1丁目11番32号

[Address] 1-Chome No.11 32 number inside Osaka Prefecture O  
saka City Chuo-ku island Itaru

(74) 【上記2名の代理人】

(74) [Attorney(s) Representing 2 Applicants]

【識別番号】 100065215

[Applicant Code] 100065215

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】 三枝 英二

[Name] SAEGUSA EIJI

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 片岡 清一

[Name] Kataoka Seiichi

【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号  
工業技術院大阪工業技術研究所内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Ikeda City Midorigaoka 1-  
8-31 Agency of Industrial Science and Technology  
Government Industrial Research Institute, Osaka

(72) 【発明者】

【氏名】佐伯 登

【住所又は居所】大阪府大阪市住之江区南加賀屋 3 丁目 8 番 1 3 号 パール工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】深田 拓

【住所又は居所】大阪府大阪市住之江区南加賀屋 3 丁目 8 番 1 3 号 パール工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】巽 拓士

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区島之内 1 丁目 1 1 番 3 2 号 日新繊維株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】後藤 紀

【住所又は居所】大阪府大阪市中央区島之内 1 丁目 1 1 番 3 2 号 日新繊維株式会社内

【テーマコード（参考）】4J0114L0314L033

【Fターム（参考）】4J011 AA07 AC04 QA02 QA03 QA08 UA05 VA03 VA05 VA09 WA07 4L031 AB32 AB33 AB34 CB 05 DA08 4L033 AB05 AB06 AB07 AC03 AC07 BA99 CA18

(57) 【要約】

【課題】 表裏異機能を有する織編物又は不織布を得るための片面改質方法を提供する。

【解決手段】 大気圧プラズマ発生電極間において発生させたプラズマを、電極外に配置した織編物又は不織布の片面に照射して活性種を生成させ、次いで該活性種に重合性単量体をグラフト重合させる織編物又は不織布の片面改質方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大気圧プラズマ発生電極間において発生させたプラズマを、電極外に配置した織編物又は不織布の片面に照射して活性種を生成させ、次いで該活性種に重合性単量体をグラフト重合させる織編物又は不織布の

(72) [Inventor]

[Name] Saeki Noboru

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Suminoe-ku south Kaga house 3-Chome 8 turn 13 number pearl industry KK

(72) [Inventor]

[Name] Fukuda Taku

[Address] Inside of Osaka Prefecture Osaka City Suminoe-ku south Kaga house 3-Chome 8 turn 13 number pearl industry KK

(72) [Inventor]

[Name] Tatsumi Hiroshi

[Address] Inside of 1-Chome No.11 32 number Nisshin fiber K inside Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku islandltaru

(72) [Inventor]

[Name] Goto period

[Address] Inside of 1-Chome No.11 32 number Nisshin fiber K inside Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku islandltaru

[Theme Code (Reference)] 4J0114L0 31 4L033

(57) [Abstract]

[Problem] One surface reforming method in order to obtain weave or knit material or nonwoven fabric which possesses front and back strange function is offered.

[Means of Solution] Irradiating to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric which arranges the plasma which occurs in between atmospheric pressure plasma generation electrode, outside electrode, forming the active species, one surface improvement method of weave or knit material or nonwoven fabric which graft polymerization does the polymerizable monomer next in said active species.

[Claim(s)]

[Claim 1] Irradiating to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric which arranges the plasma which occurs in between atmospheric pressure plasma generation electrode, outside electrode, forming the active species, one surface

片面改質方法。

【請求項2】 活性種に重合性単量体をグラフト重合させる際に、重合性単量体を繊維物又は不織布の片面に吹き付けることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 片面に親水性単量体をグラフト重合させる疎水性の繊維物又は不織布であって、JIS L 1096A法による吸水速度が、片面が3秒以下であり、他の一面が100秒以上であることを特徴とする繊維物又は不織布。

【請求項4】 片面に親水性単量体をグラフト重合させる疎水性の繊維物又は不織布であって、片面の親水性基の数が他の一面の親水性基の数の3倍以上であることを特徴とする繊維物又は不織布。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、繊維物又は不織布の片面改質方法及び片面が改質された繊維物又は不織布に関する。

【0002】

【従来の技術】 体温調節のため及び生理的な発汗機能により、平常時においても人間の皮膚からは絶えず水分が蒸発しているが、激しいスポーツを行うと、体温の急上昇を防ぐために発汗量が増大する。

【0003】 このため激しいスポーツ時には衣服内空間の湿度も上昇し、温度33℃、湿度65%以上になると汗線から体表に達した汗はガス化できなくなり、液相の発汗が始まると云われている。

【0004】 本来、発汗量の増大は、気化熱によって上昇する体温を低下させる働きを持っているが、汗が皮膚表面に残留したり、皮膚に接する衣服面に保持されると気化熱による体温調節が効果的に作用しなくなり、益々衣服内温度と発汗量の上昇をきたすこととなる。

improvement method of weave or knit material or nonwoven fabric which graft polymerization does the polymerizable monomer next in said active species.

[Claim2] In active species occasion where graft polymerization it does polymerizable monomer, polymerizable monomer the method which is stated in Claim1 which designates that it blow to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric as feature.

[Claim3] Graft polymerization doing hydrophilic monomer in one surface, being a hydrophobic weave or knit material or a nonwoven fabric which becomes, water absorption rate due to JIS L 1096 method A, one surface is 3 second or less, weave or knit material or nonwoven fabric which designates that other one surface is 100 second or more as feature.

[Claim4] Graft polymerization doing hydrophilic monomer in one surface, being a hydrophobic weave or knit material or a nonwoven fabric which becomes, weave or knit material or nonwoven fabric which designates that quantity of hydrophilic group of one surface is 3 times or greater of quantity of hydrophilic group of other one surface as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards one surface reforming method of weave or knit material or nonwoven fabric and weave or knit material or the nonwoven fabric where one surface is improved.

[0002]

[Prior Art] Because of body temperature regulation and water has always evaporated from the skin of person with physiological perspiration function, normally in time, but when the extreme sports is done, perspiration quantity increases in order to prevent sudden rise of body temperature.

[0003] Because of this when also humidity of space inside clothing rises at time of extreme sports, becomes temperature 33℃ and the humidity 65% or higher perspiration which from sweat line reaches to body surface becomes impossible gasification, it is said that perspiration of liquid phase starts.

[0004] Originally, increase of perspiration quantity body temperature which rises with the heat of vaporization has function which decreases, but when it is kept in the clothing surface where perspiration remains in skin surface, touches to skin the body temperature regulation due to heat of vaporization stops operating effective, with more and more to cause rise of

【0005】逆に、運動が終わって体温が下がり始める時に、体表面の汗や皮膚に接する衣服面に汗が存在すると、これらが気化され、冷え感を感じる原因となる。

【0006】このような運動時又は運動後の<蒸れ感><べとつき感><冷え感>といった不快感を解消するためには、体表面の汗を速やかに吸収し、皮膚に接する部分から迅速に外部環境に放出できるという物性を有する衣服が必要である。

【0007】かかる観点から従来の繊維素材を評価すると、木綿、ウール等の天然繊維100%の繊維素材は、吸水性に優れているため汗を良く吸い取るが、保水性にも優れているため一旦吸い取った汗は容易に蒸発せず、繊維内部にかなりの水分が残り、乾燥に時間を要する。一方、合成繊維100%の繊維素材は、水と接触したときの吸水速度が低く、透水能力に劣るため、汗の吸収、移動が行われず汗濡れによる不快感を招く原因となる。

【0008】天然繊維と合成繊維との混紡品においても、吸い取られた汗は天然繊維に吸収され、含水保護された状態となるため、汗（水分）を容易に蒸発しないという欠点がある。

【0009】これら欠点を解消するために、片面が疎水性であって他の一面が親水性である布帛が提案されている。

【0010】ここで、図1に疎水性の織編物、両面が親水性の織編物及び片面が疎水性であって他の一面が親水性の織編物の吸水・透水性についてのモデル図を示す。

【0011】合成繊維100%の繊維素材のような疎水性の織編物は、図1のモデル図(A)に示すように水分浸透層は外側まで達しない。天然繊維100%の繊維素材のような両面が親水性の織編物は、モデル図(B)のように、外側まで水分浸透層が達するが、内側と外側の水分浸透層の広がりは一様である。親水性面と疎水性面を併有した織編物は、(C)に示すように疎水性面の水分浸透層と比べ親水性面の水分浸透層は拡大する。

clothing internal temperature and perspiration quantity means.

[0005] Conversely, motion ending, when body temperature starts going down, when the perspiration exists in perspiration of body surface and clothing surface which touches to skin, these evaporate, become cold and become cause which feels impression.

[0006] In order to cancel discomfort such as this kind of motion time or the < sweaty feel > tacky feel > becoming cold impression after motion, clothing which possesses property that it can absorb perspiration of body surface rapidly, from portion which touches to skin it can discharge quickly to the external environment, is necessary.

[0007] When conventional fiber material is appraised from this viewpoint, fiber material of cotton and wool or other natural fiber 100%, because it is superior in hygroscopic, sucks up perspiration well, but because it is superior even in water retention, perspiration which is sucked up once does not evaporate easily, considerable water remains in fiber inside, requires time in drying. On one hand, because as for fiber material of synthetic fiber 100%, when contacting with water, water absorption rate is low, is inferior to water permeability, absorption and movement of perspiration are not done and become cause which causes discomfort due to perspiration getting wet.

[0008] Regarding mixed spinning product of natural fiber and synthetic fiber, it becomes state where perspiration which is sucked up is absorbed in natural fiber, because the containing water is protected, perspiration (water) there is a deficiency does not evaporate easily.

[0009] In order to cancel these deficiency, one surface being hydrophobicity, cloth where other one surface is hydrophilicity is proposed.

[0010] Here, hydrophobic weave or knit material and both surfaces hydrophilic weave or knit material and one surface being hydrophobicity in Figure 1, other one surface model diagram concerning absorbing water \* water permeability of the hydrophilic weave or knit material is shown.

[0011] Hydrophobic weave or knit material like fiber material of synthetic fiber 100%, as shown in model diagram (A) of the Figure 1, does not do water permeation layer to outside. Both surfaces like fiber material of natural fiber 100% as for hydrophilic weave or knit material, like the model diagram (B), water permeation layer reaches to outside, but spreading of water permeation layer of inside and outside is uniform weave or knit material which hydrophilic surface and hydrophobic surface combining is done, as shown in the (C),

expands water permeation layer of hydrophilic surface in comparison with water permeation layer of hydrophobic surface.

【0012】即ち、スポーツ衣料、肌着用などの織編物において真に必要とされる汗に対する挙動は、汗を織編物内部に含水することではなく、むしろ織編物内部に含水せずに肌側に接している疎水性面から外気と常に接している親水性面へ移動させ、その表層に汗を拡散・放散させることである。即ち、片面が疎水性であって他の一面が親水性である織編物はかかる挙動を達成できるものである。

【0013】従って、片面が疎水性面であって他の一面が親水性面である織編物を得るための種々の方法が提案されており、例えば、織編物の片面に親水性薬剤又は撥水性薬剤を塗布した後加工法では、蒸れ感、べとつき感等を生じない織編物を容易に作製できことが知られている。しかし、かかる加工法により得られる織編物は、単に薬剤を塗布しているため耐洗濯性が乏しく、また塗布された薬剤により織編物が目づまりを起こすので通気性に劣る。

【0014】低温プラズマ法を利用して、合成繊維織編物の片面を減圧下で低温プラズマ処理して親水性を付与して表裏異機能を有する織編物を得ようとする方法も提案されている。該加工法では、平行平板型電極を用いた内部電極型プラズマ装置内の電極表面上に合成繊維織編物を固定して織編物の片面を処理しているが、織編物には通気性があるため、プラズマ照射すると織編物全体（表裏両面）がプラズマ処理されてしまう。従って、かかる方法によっても充分な表裏異機能は得られていない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる欠点のない織編物又は不織布の処理方法及びかかる欠点のない織編物又は不織布を提供することを目的とする。

【0016】

[0012] Namely, behavior for perspiration which is needed truly in weave or knit material of the sports clothing and or other for underwear, perspiration it is not containing water to do in weave or knit material interior, containing water do rather in weave or knit material interior, moving to hydrophilic surface which is touching with external air always from hydrophobic surface which is touching to skin side, it is scattering \* to radiate perspiration in surface layer. Namely, one surface being hydrophobicity, weave or knit material where other one surface is the hydrophilicity is something which can achieve behavior which catches.

[0013] Therefore, one surface being hydrophobic surface, various methods in order to obtain the weave or knit material where other one surface is hydrophilic surface is proposed, with post fabrication method which applies hydrophilicity drug or water repellency drug to one surface of for example weave or knit material, the weave or knit material which does not cause sweaty feel and tacky feel etc can be produced easily and thing is known. But, as for weave or knit material which is acquired by this process method, because the drug is applied simply, resistance to laundering to be scanty, because weave or knit material causes plugging, with drug which in addition was applied it is inferior to air permeability.

[0014] Making use of low temperature plasma method, low temperature plasma treatment doing one surface of synthetic fiber weave or knit material under the vacuum, granting hydrophilicity, also method which it tries to obtain the weave or knit material which possesses front and back strange function is proposed. With said process method, locking synthetic fiber weave or knit material on electrode surface inside internal electrode type plasma equipment which uses parallel flat plate type electrode it treats one surface of weave or knit material, but because there is air permeability in weave or knit material, when plasma illumination it does, weave or knit material entirety (both front and back sides) is done the plasma treatment. Therefore, with this method, satisfactory front and back strange function is not acquired.

[0015]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention designates that weave or knit material or does not have processing method of the nonwoven fabric or deficiency which catches weave or knit material or nonwoven fabric which do not have this deficiency are offered as object.

[0016]

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討を重ねた結果、大気圧プラズマ発生電極間で発生させたプラズマを、繊維物又は不織布の片面に照射することにより上記課題を達成することができることを見出した。本発明は、これら知見に基づき完成された。

【0017】即ち、本発明は、下記の各項に係る発明を提供するものである。

【0018】項1 大気圧プラズマ発生電極間において発生させたプラズマを、電極外に配置した繊維物又は不織布の片面に照射して活性種を生成させ、次いで該活性種に重合性単量体をグラフト重合させる繊維物又は不織布の片面改質方法。

【0019】項2 活性種に重合性単量体をグラフト重合させる際に、重合性単量体を繊維物又は不織布の片面に吹き付けることを特徴とする項1に記載の方法。

【0020】項3 片面に親水性単量体をグラフト重合させてなる疎水性の繊維物又は不織布であって、JISL 1096A法による吸水速度が、片面が3秒以下であり、他の一面が100秒以上であることを特徴とする繊維物又は不織布。

【0021】項4 片面に親水性単量体をグラフト重合させてなる疎水性の繊維物又は不織布であって、片面の親水性基の数が他の一面の親水性基の数の3倍以上であることを特徴とする繊維物又は不織布。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】本発明方法

本発明の方法は、第一段階として、大気圧プラズマ発生電極間で発生したプラズマを、繊維物又は不織布の片面に照射して繊維物又は不織布の表面を活性化させ；第二段階において、プラズマを照射することにより活性化された繊維物又は不織布の表面の重合可能な活性種を利用して、繊維物又は不織布の表面に重合性単量体をグラフト

[Means to Solve the Problems] As for this inventor as for result of repeating diligent investigation, fact that above-mentioned problem can be achieved plasma which occurs between atmospheric pressure plasma generation electrode, by irradiating to one surface of weave or knit material or thenonwoven fabric was discovered. this invention was completed on basis of these knowledge.

[0017] Namely, this invention is something which offers invention which relates to below-mentioned each section.

[0018] Irradiating to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric which arranges the plasma which occurs in between Claim 1 atmospheric pressure plasma generation electrode, outside electrode, forming the active species, one surface improvement method of weave or knit material or nonwoven fabric which graft polymerization does the polymerizable monomer next in said active species.

[0019] In Claim 2 active species occasion where graft polymerization it does polymerizable monomer, polymerizable monomer the method which is stated in Claim 1 which designates that it blows to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric as feature.

[0020] Graft polymerization doing hydrophilic monomer on section 3 pieces aspect, being a hydrophobic weave or knit material or a nonwoven fabric which becomes, water absorption rate due to JIS L 1096 method A, one surface is the 3 second or less, weave or knit material or nonwoven fabric which designates that other one surface is the 100 second or more as feature.

[0021] Graft polymerization doing hydrophilic monomer in Claim 4 one surface, being a hydrophobic weave or knit material or a nonwoven fabric which becomes, weave or knit material or nonwoven fabric which designates that quantity of hydrophilic group of one surface is 3 times or greater of quantity of hydrophilic group of other one surface as feature.

[0022]

[Embodiment of Invention] Below, this invention is explained in detail.

[0023] This invention method

Irradiating plasma which occurs between atmospheric pressure plasma generation electrode as first step, to the one surface of weave or knit material or nonwoven fabric, activating surface of weave or knit material or nonwoven fabric, making use of polymerizable active species of surface of weave or knit material or thenonwoven fabric which is activated by

ト重合させる。

【0024】【第一段階】第一段階では、織編物又は不織布のプラズマ処理を行う。

#### (1) 素材の種類

本発明で用いる織編物又は不織布（以下、「織編物又は不織布」を「布帛」という場合がある）は、親水性又は疎水性のいずれのものであってもよいが、疎水性の繊維が好ましい。

【0025】疎水性の繊維としては、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリプロピレン系、ポリアクリル系の合成繊維等の各種の繊維が例示できる。

【0026】親水性の繊維としては、木綿、麻、絹、ウール等が例示できる。

【0027】織編物又は不織布としては、疎水性繊維と親水性繊維との混紡である織編物又は不織布を用いることもできる。かかる織編物又は不織布としては、ポリエステル繊維と木綿との混紡が例示できる。

【0028】織編物又は不織布の目付は、特に限定されるものではないが、通常、30～500 g/m<sup>2</sup>程度である。

【0029】本発明で用いる織編物又は不織布の厚みは特に限定されるものではなく、比較的薄い織編物又は不織布であってもよい。織編物又は不織布の厚みは、通常、50～1,000 μm程度である。本発明の方法によれば、比較的薄い織編物又は不織布（100 μm以下程度）であっても、表裏異機能を得ることができる。

【0030】繊維の太さも、特に限定はされないが、通常、15～400デニール程度である。

#### (2) プラズマ処理

本発明方法におけるプラズマ処理は、大気圧プラズマ発生電極間にて発生したプラズマを、該プラズマ発生電極の外に配置した織編物又は不織布の片面に照射することにより行うことができる。

irradiating plasma; in second stage, the polymerizable monomer graft polymerization it does method of this invention, in surface of the weave or knit material or nonwoven fabric.

{0024} With { first step } first step, plasma treatment of weave or knit material or nonwoven fabric is done.

#### (1) Types of material

Weave or knit material or nonwoven fabric (Below, there are times when "weave or knit material or nonwoven fabric" is said "cloth" with.) which is used with this invention may be hydrophilicity or hydrophobic whichever ones, but hydrophobic fiber is desirable.

{0025} As hydrophobic fiber, it can illustrate synthetic fiber or other various fiber of polyester, the polyamide, polypropylene type and poly acrylic type.

{0026} As hydrophilic fiber, it can illustrate cotton, linen, silk and the wool etc.

{0027} Are of weave or knit material or as nonwoven fabric, a mixed spinning of hydrophobic fiber and hydrophilic polymer which weave or knit material or it is possible also to use nonwoven fabric. This weave or knit material or as nonwoven fabric, mixed spinning of polyester fiber and cotton it can illustrate.

{0028} Weight of weave or knit material or nonwoven fabric is not something which especially is limited. usually, it is a 30 to 500 g/m<sup>2</sup> extent.

{0029} Thickness of weave or knit material or nonwoven fabric which is used with this invention is not something which especially is limited, it is possible to be relatively thin weave or knit material or nonwoven fabric. thickness of weave or knit material or nonwoven fabric, usually, is 50 to 1,000 μm extent. According to method of this invention, being a relatively thin weave or knit material or nonwoven fabric (100 μm or less extent), it can acquire front and back strange function.

{0030} Thickness of fiber, especially limitation is not done. usually, it is a 15 to 400 denier extent.

#### (2) Plasma treatment

To do by irradiating to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric which arranges plasma which occurs between atmospheric pressure plasma generation electrode, outside said plasma generation electrode it is possible plasma treatment in this invention method.



【0031】大気圧プラズマ発生装置を用いる本発明方法では、プラズマの発生が織編物又は不織布の非存在下にて行なわれ、該プラズマ（プラズマにより生成される活性種）を織編物又は不織布の片面に照射しており、織編物又は不織布の存在下にプラズマを発生させてプラズマ処理を行う従来の方法とは異なる。

【0032】大気圧プラズマ電極間におけるプラズマの発生は、大気圧下での放電によりプラズマを発生できるように構成された放電発生用電極と対電極（接地電位）とを備えた、大気圧プラズマ発生装置を用いて行うことができる。

【0033】大気圧プラズマ発生装置は、例えば、放電発生用電極と対電極が、ガスを導入するための放電空間を隔てて存在し、放電発生用電極に高周波電圧を印加するための高周波電源を備えており、放電発生用電極に高周波電圧を印加して放電空間にプラズマを発生させ、該プラズマを被処理物（織編物又は不織布）の表面に照射できるように出口を有する構成とすることができる。

【0034】大気圧プラズマ発生装置を用いると、装置内を真空排気する必要がないので、そのための工程乃至設備を必要とせず、また連続処理を容易に行うことができるので好ましい。プラズマ処理を連続的に行うことができれば、プラズマ発生装置が小型であっても被処理物（織編物又は不織布）の大きさ（長さ）等にかかわらず、被処理物の処理を容易に、かつ効率的に行うことが可能であるので好ましい。

【0035】従って、本発明方法におけるプラズマ処理は、連続的に行ってもよい。かかる連続的なプラズマ処理法は、例えば、図2に模式的に示すように行うことができる。或いは、例えば特許第2893259号公報に記載されたような方法により行ってもよい。

【0036】また、大気圧プラズマ発生装置としては、吹き出し型大気圧プラズマ発生装置を用いることができる。吹き出し型大気圧プラズマ発生装置は、例えば、上記したような構成の大気圧プラズマ発生装置において、対電極が放電発生用電極の周囲を取り囲み、ノズル状の出口を有する円筒形状に形成されている。かかる吹き出し型大気圧プラズマ発生装置としては、特開平10-19969

[0031] With this invention method which uses atmospheric pressure plasma-generating apparatus, occurrence of plasma is done under absence of weave or knit material or nonwoven fabric, we irradiate said plasma (It is formed by plasma active species) to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric, generate plasma under existing of weave or knit material or nonwoven fabric and we differ from conventional method which does plasma treatment.

[0032] Occurrence of plasma in between atmospheric pressure plasma electrode as under atmospheric pressure been able to generate plasma due to discharge, had with electrode and the counterelectrode (ground voltage) which for discharge occurrence are formed, it is possible to do making use of atmospheric pressure plasma-generating apparatus.

[0033] As for atmospheric pressure plasma-generating apparatus, electrode and counterelectrode for for example discharge occurrence, Existing across discharge space in order, to introduce gas we having the high frequency power supply in order imprinting to do high frequency voltage for electrode for discharge occurrence, imprinting doing high frequency voltage in electrode for discharge occurrence and generating plasma in discharge space, it can make constitution which possesses kind of outlet which can irradiate said plasma to surface of matter being treated (weave or knit material or nonwoven fabric).

[0034] When atmospheric pressure plasma-generating apparatus is used, because it is not necessary vacuum pumping to do inside equipment, because not to need, in addition to do continuous treatment easily it is possible step to facility for that it is desirable. If it is possible to do plasma treatment in continuous, plasma-generating apparatus being the miniature, because treatment of matter being treated easily, it is possible at the same time to do in efficient, regardless of size (length) etc of matter being treated (weave or knit material or nonwoven fabric), it is desirable.

[0035] Therefore, it is possible to continuous to do plasma treatment in this invention method. As in for example Figure 2 shown in schematic, to do it is possible this continuous plasma treatment method. Or, it is possible to do with kind of method which is stated in the for example Patent No. 2893259 disclosure.

[0036] In addition, it blows out as atmospheric pressure plasma-generating apparatus, can use type atmospheric pressure plasma-generating apparatus. As for blowing out type atmospheric pressure plasma-generating apparatus, counterelectrode surrounds periphery of the electrode for discharge occurrence for example in atmospheric pressure plasma-generating apparatus of kind of constitution which was

7号公報に記載されているような吹き出し型大気圧プラズマ発生装置を好ましく用いることができる。その模式図を図3に示す。

【0037】大気圧プラズマ発生装置を用いたプラズマ処理の条件は、特に限定されず、織編物又は不織布の種類（素材、厚さ、密度など）に応じて適宜設定することができる。

【0038】プラズマの発生に使用するガス（プラズマ発生電極間の放電空間に供給するガス）には、ヘリウムガス、又はヘリウムガスと酸素ガス、アルゴンガス、窒素ガス、水素ガス、二酸化炭素等との混合ガスが挙げられる。ヘリウムガス又はヘリウムガスと他のガスの混合ガスを用いると、安定なグロー放電プラズマが発生し易くなるので好ましい。ヘリウムガスと他のガスの混合ガスを使用する場合は、ヘリウムガスを、例えば、50vol%以上程度とすることが好ましい。

【0039】入力電力としては、放電持続性及びプラズマ均一性の点から、例えば、100W～2kW（周波数100kHz～500MHz程度）程度を使用するのが好ましい。

【0040】放電に際してのガス圧力は大気圧程度である。

【0041】ガスの流量は、特に限定されず適宜設定することができるが、通常10L/min以下程度である。ガス流量の下限は、特に限定されないが、0.1L/min程度である。

【0042】プラズマ発生装置内で発生したプラズマを織編物又は不織布へ照射する方法は特に限定されないが、例えば、ノズル状に構成された出口（吹き出し口）から、1mm～10cm程度、好ましくは3～10mm程度離れた場所に置かれた織編物又は不織布に照射させることができる。

【0043】連続処理を行う場合の織編物又は不織布の送り速度は、織編物又は不織布の種類、ガスの流量、高周波電力等に応じて適宜設定することができるが、通常5,000mm/min以下程度であり、好ましくは1,000mm/min以下程度である。

【0044】また、プラズマは、織編物又は不織布の全面に照射してもよいが、部分的に照射をすると、汗をよ

inscribed, is formed to cylindrical which possesses outlet of nozzle. As this blowing out type atmospheric pressure plasma-generating apparatus, blowing out type kind of atmospheric pressure plasma-generating apparatus which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-199697 disclosure can be used desirably. schematic diagram is shown in Figure 3.

[0037] Condition of plasma treatment which uses atmospheric pressure plasma-generating apparatus cannot be limited, especially can set appropriately according to types (Such as material, thickness and density) of the weave or knit material or nonwoven fabric.

[0038] helium gas, you can list to gas (It supplies to discharge space between plasma generation electrode gas) which is used for the occurrence of plasma, or helium gas and oxygen gas, argon gas, nitrogen gas, hydrogen gas, carbon dioxide etc then mixed gas. When mixed gas of helium gas or helium gas and other gas is used, because stability glow discharge plasma is likely to occur, it is desirable. When mixed gas of helium gas and other gas is used, it is desirable to designate helium gas, as for example 50 vol% or greater extent.

[0039] As input power, from discharge sustained and point of plasma uniformity, it is desirable to use for example 100W to 2 kW (frequency 100 KHz to 500 MHz extent) extent.

[0040] Gas pressure at time of discharge is atmospheric pressure extent.

[0041] Flow of gas cannot be limited and can set especially appropriately, but it is a extent below 10 liter/min usually. lower limit of gas flow is not limited especially. It is a 0.1 liter/min extent.

[0042] Is irradiated method which especially is not limited plasma which occurs inside plasma-generating apparatus to weave or knit material or nonwoven fabric. From outlet (blowing orifice) which is formed to for example nozzle, 1 mm to 10 cm extent and preferably 3 to 10 mm extent it can irradiate to weave or knit material or nonwoven fabric which is placed in the site which leaves.

[0043] It can set weave or knit material when continuous treatment is done or feed rate of nonwoven fabric, appropriately types of weave or knit material or nonwoven fabric, according to the flow and high frequency electric power etc of gas, but it is a 5,000 mm/min or less extent usually, is a preferably 1,000 mm/min or less extent.

[0044] In addition, it is possible to irradiate plasma, to entire surface of the weave or knit material or nonwoven fabric, but

リスムーズに除去することができ、特に肌着等に用いるのに適している。

【0045】かかるプラズマ処理により、繊維物又は不織布の表面に活性種が生成される。

【0046】【第二段階】第二段階では、第一段階において得られた、活性種を有する繊維物又は不織布の表面をラジカル重合可能な単量体に接触させてグラフト重合させる。

【0047】活性種を有する繊維物又は不織布の表面と単量体との接触は、大気圧下で行ってもよいし、あらかじめ繊維物又は不織布の表面を、例えば0.1 Torr以下程度(13.3 Pa以下程度)に真空脱気しておいて行ってもよい。予め真空脱気することにより、繊維物又は不織布中に含有される空気が除去され、グラフト重合反応がより容易に進行するので好ましい。また、繊維物又は不織布を単量体と接触させながら真空脱気を行うこともできる。

【0048】本発明方法において、繊維物又は不織布の片面に対するグラフト重合反応は、慣用されている方法により行うことができ、例えば、気相反応又は液相反応(浸漬法若しくは含浸法)のいずれにより行ってもよい。グラフト重合反応を気相にて行くと、液相反応と比較してホモ重合体の生成が抑制され、かつグラフト重合体量のコントロールが容易であり、繊維物又は不織布の風合が低下しにくい。従って、気相反応によりグラフト重合を行うことが望ましい。

【0049】また、グラフト重合反応は、重合性単量体を繊維物又は不織布に吹き付けて行うことができる(含浸法)。グラフト重合反応を含浸法により行った場合、得られる布帛の表裏異機能の耐久性が特に優れている。

【0050】グラフト重合反応の条件は、単量体の種類などに応じて適宜設定することができ、所望のグラフト重合量(親水性又は疎水性)が得られる限り特に限定されるものではないが、気相法又は浸漬法の場合、通常、15~80℃程度にて、10分~30時間程度とする。

when it irradiates partially, it is suitable in order smoothly it is possible, to use for especially underwear etc to remove from perspiration.

[0045] By this plasma treatment, active species is formed to surface of weave or knit material or thenonwoven fabric.

[0046] [Second stage] Contacting radically polymerizable monomer, graft polymerization it does surface of weave or knit material or thenonwoven fabric which with second stage, it acquired in first step, possesses the active species.

[0047] Under atmospheric pressure it is possible with weave or knit material or as for to contact of the surface and monomer which of nonwoven fabric possess active species and, beforehand weave or knit material or vacuum outgassing doing surface of nonwoven fabric, in the for example 0.1 Torr or less extent (13.3 Pa or less extent), it is possible to do. Beforehand weave or knit material or air which is contained in nonwoven fabric to be removed by vacuum outgassing doing, because graft polymerization reaction advances more more easily, it is desirable. In addition, or nonwoven fabric while contacting with monomer, also to do the vacuum outgassing it is possible. INDEX 16 TRANSLATED AS: weave or knit material ...

[0048] Regarding to this invention method, weave or knit material or as for graft polymerization reaction for one surface of the nonwoven fabric, it is possible, for example vapor phase reaction or it is possible to do with which of liquid phase reaction (immersion method or impregnation method) to do with method which common use is done. When graft polymerization reaction is done with vapor phase, formation of homopolymer is controlled by comparison with, at same time control of graft polymer quantity is easy liquid phase reaction, or texture of nonwoven fabric to decrease is difficult. Therefore, it depends on vapor phase reaction and it is desirable to do the graft polymerization. INDEX 15 TRANSLATED AS: weave or knit material ...

[0049] In addition, as for graft polymerization reaction, blowing polymerizable monomer to weave or knit material or thenonwoven fabric, it is possible to do, (impregnation method). When graft polymerization reaction was done with impregnation method, durability of front and back strange function of cloth which is acquired especially is superior.

[0050] If as for condition of graft polymerization reaction, it is possible to set appropriately according to types etc of monomer desired graft polymerization quantitative (hydrophilicity or hydrophobicity) is acquired, it is not something which especially is limited. In case of gas phase method or immersion method, usually, with 15 to 80 °C extent, it makes 10 min to 30 hour extent.

【0051】含浸法により行う場合は、例えば、布帛を連続的に移動させながら窒素等の不活性ガスとともに布帛のプラズマ照射面に重合性単量体を噴霧することによって行うことができる。噴霧により吹き付ける際、単量体の原液（単量体100%）を用いてもよく、水溶液を用いてもよい。含浸法では、加熱する工程を設けてもよいし、加熱工程を設けなくてもよい。加熱は、噴霧しながら行ってもよいし、噴霧した後行ってもよく、通常、30～90℃程度にて、10分～30時間程度、好ましくは1～25時間程度行う。加熱工程を設けない場合は、吹き付けた後、1～30時間程度放置すればよい。

【0052】本発明で用いられるラジカル重合可能な単量体は、織編物又は不織布の用途に応じて適宜選択できるものであるが、織編物又は不織布が疎水性の場合は親水性の単量体を用い、織編物又は不織布が親水性の場合は疎水性の単量体を用いる。織編物又は不織布が疎水性及び親水性繊維の混紡である場合は、親水性又は疎水性の単量体を適宜選択して用いることができる。

【0053】ここで、ラジカル重合可能な単量体とは、炭素-炭素二重結合を有し、連鎖重合により重合反応が進行する単量体である。

【0054】親水性の単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン等が挙げられる。

【0055】疎水性の単量体としては、アクリル酸パーフルオロオクチルエチル、メタクリル酸パーフルオロオクチルエチル等が例示できる。

【0056】織編物又は不織布とラジカル重合可能な単量体の組合せは、使用の目的に応じて適宜選択できるものであるが、特に以下の織編物又は不織布と単量体を組合せて得られた織編物又は不織布は、水分を織編物又は不織布の一方の面から他方の面に移動する機能に優れているため好ましい。

【0057】疎水性の織編物又は不織布と親水性単量体

[0051] When it does with impregnation method, while moving for example cloth to continuous, it is possible to do by polymerizable monomer with nitrogen or other inert gas atomization doing on the plasma illumination aspect of cloth. Occasion where it blows with atomization, making use of starting liquid (monomer 100%) of the monomer it is good, making use of aqueous solution it is good. With impregnation method, it is possible to provide step which is heated it is not necessary and, heating step to provide. While atomization doing, it is possible as for to heat and, atomization after doing, it is possible to do, usually, with 30 to 90 °C extent, the 10 min to 30 hour extent and preferably 1 to 25 hours extent does. Case heating step is not provided, after if blowing, 1 to 30 hour extent it should have left.

[0052] Radically polymerizable monomer which is used with this invention is something which can be selected appropriately according to application of weave or knit material or thenonwoven fabric, but weave or knit material or nonwoven fabric in case of hydrophobic making use of the hydrophilic monomer, weave or knit material or nonwoven fabric in case of hydrophilic hydrophobic monomer is used. When weave or knit material or nonwoven fabric is mixed spinning of hydrophobicity and hydrophilic polymer, selecting hydrophilicity or hydrophobic monomer appropriately, you can use.

[0053] Here, radically polymerizable monomer, it possesses carbon-carbon double bond, it is a monomer which polymerization reaction advances due to continuous chain polymerization.

[0054] As hydrophilic monomer, for example acrylic acid, methacrylic acid, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate and N-vinyl-2-pyrrolidone, you can list acrylic acid-2-(N,N-dimethylamino)ethyl, methacrylic acid-2-(N,N-dimethylamino)ethyl, 4-vinyl pyridine and 2-vinyl pyridine etc.

[0055] As hydrophobic monomer, it can illustrate acrylic acid perfluorooctyl ethyl and methacrylic acid perfluorooctyl ethyl etc.

[0056] Combination of weave or knit material or nonwoven fabric and radically polymerizable monomer is something which can be selected appropriately according to objective of use, but the weave or knit material or nonwoven fabric which is acquired combining weave or knit material or nonwoven fabric and monomer of especially or less, because water it is superior in function which from one surface of weave or knit material or nonwoven fabric is moved to other surface, is desirable.

[0057] As combination of hydrophobic weave or knit material

の組合せとしては、ポリエステル系繊維物又は不織布とアクリル酸、ポリエステル系繊維物又は不織布とメタクリル酸、ポリエステル系繊維物又は不織布とアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ポリエステル系繊維物又は不織布とメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ポリエステル系繊維物又は不織布とN-ビニル-2-ピロリドン、ポリアミド系繊維物又は不織布とアクリル酸、ポリアミド系繊維物又は不織布とメタクリル酸、ポリアミド系繊維物又は不織布とアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ポリアミド系繊維物又は不織布とメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ポリアミド系平織又は不織布とN-ビニル-2-ピロリドン、ポリプロピレン系繊維物又は不織布とアクリル酸、ポリプロピレン系平織又は不織布とメタクリル酸、ポリプロピレン系平織又は不織布とアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ポリプロピレン系平織又は不織布とメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ポリプロピレン系平織又は不織布とN-ビニル-2-ピロリドンの組合せが好ましい。これらの組合せの中でも、特にポリエステル系繊維物又は不織布とアクリル酸の組合せが好ましい。

【0058】親水性の繊維物又は不織布と疎水性単量体の組合せとしては、木綿系繊維物又は不織布とアクリル酸パーフルオロオクチルエチル、木綿系繊維物又は不織布とメタクリル酸パーフルオロオクチルエチルの組合せが好ましい。

【0059】単量体の使用量は、反応条件等によって適宜選択できるものであり、繊維物又は不織布の他の一面側に用途に応じた親水性又は疎水性を付与できる量であれば特に限定されるものではなく、所望のグラフト量或いはグラフト率に応じて適宜設定することができる。例えば、アクリル酸であれば、グラフト量が0.012~0.029モル/m<sup>2</sup>程度(目付173g/m<sup>2</sup>繊維物の全重量に基づくグラフト率として、0.5~1.2重量%程度)となるような量を用いればよく、通常、浸漬法であれば、所望のグラフト量の100~200倍程度の量を用いればよい。

【0060】含浸法による場合、吹き付け時の単量体のロスが、気相法や浸漬法と比べて多くなるため、繊維物又は不織布の表面に実際に吹き付けられる量が上記範囲程度となるよう、吹き付け量を適宜設定することができる。

or nonwoven fabric and hydrophilic monomer, polyester weave or knit material or nonwoven fabric acrylic acid, polyester weave or knit material or nonwoven fabric methacrylic acid, polyester weave or knit material or nonwoven fabric 2-hydroxyethyl acrylate, polyester weave or knit material or nonwoven fabric 2-hydroxyethyl methacrylate, polyester weave or knit material or nonwoven fabric and N-vinyl-2-pyrrolidone, polyamide weave or knit material or nonwoven fabric acrylic acid, polyamide weave or knit material or nonwoven fabric and methacrylic acid, polyamide weave or knit material or nonwoven fabric and the 2-hydroxyethyl acrylate, polyamide weave or knit material or nonwoven fabric and 2-hydroxyethyl methacrylate, polyamide plain weave or nonwoven fabric and N-vinyl-2-pyrrolidone, polypropylene type weave or knit material or nonwoven fabric and acrylic acid, the polypropylene type plain weave or nonwoven fabric and methacrylic acid, polypropylene type plain weave or nonwoven fabric and the 2-hydroxyethyl acrylate, polypropylene type plain weave or nonwoven fabric and 2-hydroxyethyl methacrylate, polypropylene type plain weave or nonwoven fabric and N-vinyl-2-pyrrolidone combination is desirable. Even in these combinations, combination of especially polyester weave or knit material or nonwoven fabric and acrylic acid is desirable.

[0058] As combination of hydrophilic weave or knit material or nonwoven fabric and hydrophobic monomer, cottonweave or knit material or nonwoven fabric and acrylic acid perfluorooctyl ethyl, cotton weave or knit material or nonwoven fabric and the methacrylic acid perfluorooctyl ethyl combination is desirable.

[0059] Amount used of monomer and is something which can be selected appropriately due to reaction condition etc if is quantity which can grant the hydrophilicity or hydrophobicity which responds to application in other one surface side of weave or knit material or nonwoven fabric, it is not something which especially is limited, it can set appropriately according to desired graft amount or grafting ratio. If for example acrylic acid is, graft amount 0.012 to 0.029 mole / m<sup>2</sup> extent (As grafting ratio which is based on total weight of weight 173 g/m<sup>2</sup> weave or knit material, 0.5 to 1.2 wt% extent) with, should have used the kind of quantity which becomes, usually, is immersion method, the quantity of 100 to 200 fold of desired graft amount should have been used.

[0060] When due to impregnation method, because loss of monomer when blowing, it becomes many in comparison with gas phase method and immersion method, in order for the quantity which is blown to surface of weave or knit material or nonwoven fabric actually to become above-mentioned range extent, blown-on amount can be set appropriately.

【0061】かくして、片面のみが改質された織編物又は不織布、即ち表裏異機能を有する織編物又は不織布が得られる。

【0062】織編物又は不織布の非存在下にプラズマを発生させ、該プラズマを織編物又は不織布の片面に照射する本発明の方法によれば、他の一面に保護層を設けるなどの処理を施すことなく、片面のみに活性種を生じさせることが可能となり、片面のみを改質することが可能となる。また、本発明の方法によれば、薄い織編物又は不織布であっても、片面のみを改質することが可能となる。従って、本発明方法により得られた織編物又は不織布は、優れた表裏異機能を有している。また、本発明方法により得られた織編物又は不織布は、表裏異機能の持続性（具体的には、耐洗濯性）に優れており、グラフト重合を含浸法により行った場合は、特に耐洗濯性に優れている。

【0063】本発明織編物又は不織布

本発明の方法により疎水性の織編物又は不織布に親水性基を有するモノマーをグラフト重合させた場合、優れた表裏異機能を有する織編物又は不織布が得られる。織編物又は不織布の種類、モノマーの種類などに応じて異なるが、例えば、下記の(1)及び(2)の物性を有する織編物又は不織布が得られる。

(1) JIS L 1096A法による吸水性が、片面（プラズマ照射面）が3秒以下であり、他の一面（プラズマ非照射面）が100秒以上である。

(2) 片面の親水性基の数が他の一面の親水性基の数の3倍以上である。

【0064】上記(2)の値は、例えば、ESCAによる表面元素分析により以下のようにして算出することができる。

【0065】即ち、カルボキシル基を有するモノマーをグラフト化モノマーとして用いた場合は、トリフルオロエタノールを、60～70℃程度にて、1～10時間程度反応させて織編物又は不織布表面に存在するカルボキシル基（親水性基）のエステル化を行い、表（プラズマ

[0061] This way, weave or knit material or nonwoven fabric which possesses weave or knit material or nonwoven fabric namely front and back strange function where only one surface is improved is acquired.

[0062] Generating plasma under absence of weave or knit material or nonwoven fabric, it becomes possible, can improve only one surface to cause active species in only for one surface if said plasma according to method of this invention which it irradiates to one surface of weave or knit material or nonwoven fabric, without administering or other treatment which provides protective layer in the other one surface. In addition, according to method of this invention, being a thin weave or knit material or nonwoven fabric, it becomes possible to improve only one surface. Therefore, it depends on this invention method and weave or knit material or nonwoven fabric which is acquired has had front and back strange function which is superior. In addition, weave or knit material or nonwoven fabric which is acquired with this invention method is superior in retention (Concrete, resistance to laundering) of front and back strange function, when graft polymerization was done with impregnation method, is superior in especially resistance to laundering.

[0063] This invention weave or knit material or nonwoven fabric

When graft polymerization it does monomer which possesses hydrophilic group in the hydrophobic weave or knit material or nonwoven fabric with method of this invention, weave or knit material or nonwoven fabric which possesses front and back strange function which is superior is acquired. It differs according to weave or knit material or types of nonwoven fabric, types etc of monomer which possess property of for example below-mentioned (1) and (2), but weave or knit material or nonwoven fabric is acquired.

(1) Hygroscopic due to JIS L 1096 method A, one surface (plasma illumination surface) is 3 second or less, other one surface (plasma non-irradiating surface) is 100 second or more.

(2) Quantity of hydrophilic group of one surface is 3 times or greater of quantity of the hydrophilic group of other one surface.

[0064] It can calculate value of above-mentioned (2), with surface elemental analysis due to for example ESCA like below.

[0065] Namely, when monomer which possesses carboxyl group it uses, as grafting monomer the trifluoroethanol, with 60 to 70 °C extent, 1 to 10 hours extent reacting, it does esterification of the carboxyl group (hydrophilic group) which exists in weave or knit material or nonwoven fabric surface,

処理面)及び裏(プラズマ非処理面)の表面上のフッ素原子数(%)を測定する。フッ素原子数は、カルボキシル基(親水性基)の数に比例するので、表面と裏面のカルボキシル基の数は、フッ素原子数により相対値として算出することができる。このようにして算出した場合、本発明の織編物又は不織布では表面の親水基量が裏面の親水基の量より多く、通常、3倍以上程度となる。

【0066】カルボキシル基以外の親水性基を有する単量体をグラフト化モノマーとして用いた場合は、当該親水性基の種類に応じた化学修飾を行い、ESCAによる元素分析により、相対的な親水性基の量を算出することができる。化学修飾は、例えば、グラフト化モノマーが水酸基又はイミノ基を有する場合は無水トリフルオロ酢酸を用いて行い、アミノ基を有する場合はペンタフルオロベンズアルデヒドを用いて行うことができる。

【0067】疎水性の織編物又は不織布に酸性基を有するモノマーをグラフト重合させた場合には、カチオン染料を用いて染色すると、片面(プラズマ処理した面)は酸性基との塩結合により染色し、他の一面はほとんど染色しないので、色濃度差が生じる。本発明の方法により得られた織編物又は不織布は、片面にのみ酸性基が存在するので、従来の方法により片面改質した織編物又は不織布と比べ、色濃度差が大きくなる。

【0068】例えば、カチオン染料[Estrol Red, 商品名、住友化学(株)製]を用いて染め、シコマック("SICOMUC", 登録商標、(株)住化分析センター)20ソフト内蔵マクベス分光光度計を用いた場合、裏面(プラズマ非照射面=染色していない面)を100%とすると、表面(プラズマ照射面=染色面)の色濃度が200~500%程度となる。

【0069】

【実施例】以下に実施例及び試験例を示して、本発明をより詳細に説明する。

【0070】実施例1

(1) プラズマ処理

measures number of fluorine atoms (%) on surface of chart (plasma treatment surface) and reverse side (plasma untreated surface). Because number of fluorine atoms is proportionate to quantity of carboxyl group (hydrophilic group), it can calculate quantity of carboxyl group of surface and back surface, with the number of fluorine atoms as relative value. When it calculated, in this way among weave or knit material or nonwoven fabric of the this invention hydrophilic group quantity of surface is more than quantity of the hydrophilic group of back surface, usually, becomes 3 times or greater extent.

[0066] When monomer which possesses hydrophilic group other than carboxyl group it uses, as grafting monomer chemical modification which responds to types of this said hydrophilic group is done, quantity of relative hydrophilic group can be calculated with elemental analysis due to ESCA. When for example grafting monomer has hydroxy group or imino group, it does chemical modification, making use of trifluoroacetic anhydride, when it possesses amino group, it is possible to do making use of penta fluoro benzaldehyde.

[0067] When graft polymerization it does monomer which possesses acidic group in the hydrophobic weave or knit material or nonwoven fabric, when you dye making use of cationic dye, dyeing to do one surface (plasma treatment it did surface) with structure salt bond of acidic group, because the dyeing it does not do other one surface for most part, color concentration difference occurs. Because as for weave or knit material or nonwoven fabric which is acquired with method of this invention, acidic group exists in only one surface, color concentration difference becomes large in comparison with weave or knit material or nonwoven fabric which is improved with conventional method one surface.

[0068] When it dyes making use of for example cationic dye [Estrol Red, tradename, Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make], when it frame "SICOMUC", registered trademark and Sumitomo Chemical Analysis Service, Ltd. J20 software built-in MacBeth spectrophotometer is used, it designates back surface (plasma non-irradiating surface = dye exhaustion it has not done surface) as 100%, the color concentration of surface (plasma illumination surface = dye exhaustion surface) becomes 200 to 500%.

[0069]

[Working Example(s)] Showing Working Example and Test Example below, you explain this invention in detail.

[0070] Working Example 1

(1) Plasma treatment



織物（以下、「布帛」という場合がある。）のプラズマ処理を、連続式大気圧プラズマ処理装置を用いて行った。

【0071】プラズマ処理装置の巻き取りローラーにポリエステル（PET）織物〔幅50cm、長さ約1m、目付173g/m<sup>2</sup>〕を装着した。ヘリウムとアルゴンの混合ガス（ヘリウム：9SLM〔Standard Litter per Minute〕、アルゴン1SLM）を放電空間に導入し、大気圧下でグロー放電プラズマを高周波（RF）電力〔750W（周波数13.56MHz）〕にて発生させた。プラズマを布帛の片側に向けて吹き出すようにして照射し、連続的にプラズマ処理を行った。連続式プラズマ処理装置の照射部の拡大図を図4に示す。なお、照射域（B×W）は12.5mm×500mm、布と対電極（接地電極）間距離（A）は6mm、布の送りスピードは2mm/minであった。プラズマ処理は、約8時連続して行った。

#### 【0072】(2) グラフト化処理

プラズマ処理終了後、布帛をローラーよりはずし、一旦大気中（空気）に取り出した後、グラフト重合装置にセットし、重合反応処理を行った。

【0073】プラズマ処理した布帛をグラフト重合装置〔チャンパー全体を加熱できる真空排気装置〕内にセットし、真空排気とN<sub>2</sub>パージを繰り返して布帛内の空気を充分脱気して、0.1 Torr（約13.3Pa）以下の圧力となったところで排気を停止した。次いで、ガラス容器内のアクリル酸を70℃程度に加熱し、マスフローを介してN<sub>2</sub>ガスバブリングしながら装置内にN<sub>2</sub>ガスとともにアクリル酸モノマー蒸気を導入した。所定量のアクリル酸（100ml）を導入したところ、装置内の圧力が30～40Torr（約4～5.3kPa）となった。アクリル酸を導入後、重合装置（チャンパー）を装置内の布帛の温度が80℃程度となるように加熱した。24時間後、布帛を装置より取り出した。

【0074】得られた布帛のグラフト重合体量は、布帛の全重量に対して0.5重量%であった。

#### 【0075】比較例1

##### (1) プラズマ処理

比較例として、平行平板形式大気圧プラズマ処理装置（ヒラノ光音株式会社製）を用いてプラズマ処理を行った（その概念図を図5に示す）。電極板間に布帛（PET

It did plasma treatment of weave (Below, "cloth" with there are times when you say. ), making use of continuous system atmospheric pressure plasma treatment equipment.

[0071] Polyester (PET) weave [ width 50 cm and length approximately 1m, weight 173 g/m<sup>2</sup> ] was mounted in windup roller of plasma treatment equipment. mixed gas ( helium:9 SLM[standard Litter per Minute] and argon 1SLM) of helium and argon was introduced into discharge space, under atmospheric pressure glow discharge plasma was generated with high frequency (RF) electric power [750W(frequency 13.56 MHz)]. In order to blow out plasma destined for one side of cloth irradiated, did plasma treatment in continuous. expanded view of irradiated part of continuous system plasma treatment equipment is shown in Figure 4. Furthermore, as for lighting limits (B X W) as for 12.5 mm X 500 mm, the cloth and counterelectrode (ground electrode) interval (A) as for feed speed of 6 mm and cloth it was a 2 mm/min. At time of approximately 8 continuing, it did plasma treatment.

#### [0072] (2) Grafting treatment

After plasma treatment ending, you removed cloth from roller, after removing once to ( air ) in atmosphere, you set to graft polymerization equipment, treated polymerization reaction.

[0073] It set cloth which plasma treatment is done inside graft polymerization equipment [ chamber entirety can be heated vacuum pumping equipment ], their inside cloth satisfactory outgassing did vacuum pumping and N<sub>2</sub> purge over again, being a place where it becomes pressure below 0.1 Torr (Approximately 13.3 Pa), it stopped exhaust. Next, while heating acrylic acid inside glass container to 70 °C extent, through the mass flow, N<sub>2</sub> gas bubbling doing, with N<sub>2</sub> gas it introduced acrylic acid monomer vapor into equipment. When acrylic acid (100 ml) of predetermined amount is introduced, pressure inside equipment became 30 to 40 Torr (Approximately 4 to 5.3 kPa) with acrylic acid after introducing, polymerization equipment (chamber) was heated in order for the temperature of cloth inside equipment to become 80 °C extent. After 24 hours, it started taking cloth from equipment.

[0074] Graft polymer quantity of cloth which it acquires was 0.5 weight % vis-a-vis total weight of cloth.

#### [0075] Comparative Example 1

##### (1) Plasma treatment

(conceptual diagram is shown in Figure 5. ) which did plasma treatment as Comparative Example, making use of parallel flat plate type atmospheric pressure plasma treatment



織物、 $10 \times 10 \text{ cm}^2$  を挿入し、プラズマ処理装置内を所定のプラズマ処理用ガス [ヘリウムガス 90 vol%、アルゴンガス 10 vol%] により置換し、脱気して 1 Torr (約 133 Pa) に減圧し、プラズマガスで大気圧に保持した。プラズマガス雰囲気中で、大気圧下でプラズマ照射 [周波数 20 KHz、高周波電力 100 W、プラズマ照射時間 60 秒] を行った。

#### [0076] (2) グラフト化処理

次いで、装置内から布帛を取り出し、グラフト重合反応を行った。重合反応は、底に 2~3 cm に切断したテフロン製パイプを 3~4 個入れた容量 160 ml の重合管を用いて、気相グラフト重合により行った。親水性モノマーとしてアクリル酸 2 ml を重合管に入れた。次に、平行平板大気圧プラズマ処理した布帛を重合管中に挿入し、テフロン製パイプの上に置いた。重合管内を窒素ガスにより置換し、脱気して 0.1 Torr (約 13.3 Pa) に減圧し、反応中は減圧に保持した。反応は、温度 70 °C にて 8 時間行った。

[0077] 得られた布帛のグラフト重合体量は、布帛の全重量に対して 0.5 重量%であった。

#### [0078] 試験例 1 吸水試験

JISL 1096A法により、実施例 1 及び比較例 1 で得られた布帛の吸水性を評価した。結果を表 1 に示す。

[0079]

[表 1]

|       | 吸水性の評価 (JISL 1096A法) |                  |
|-------|----------------------|------------------|
|       | 表面<br>(プラズマ照射面)      | 裏面<br>(プラズマ非照射面) |
| 実施例 1 | 1 ~ 3 秒以下*           | 100 秒以上          |
| 比較例 1 | 1 秒以下                | 1 秒以下            |

[0080] \* 吸水時間が、1 秒以下、及び、1 秒を超えるが 3 秒以下の滴下場所があったが、3 秒を超える場所はなかった。

[0081] 表 1 に示した結果より、実施例 1 の布帛は、片面は吸水性であり、他の一面はほとんど吸水性がなく、優れた表裏異機能を有していることがわかる。これ

equipment (Hirano Photoacoustic KK make). It inserted cloth (PET weave and  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) between electrode sheet, it substituted inside the plasma treatment equipment with gas [helium gas 90 vol% and argon gas 10 vol%] for specified plasma treatment, outgassing did and the vacuum did in 1 Torr (Approximately 133 Pa), with plasma gas kept in atmospheric pressure. In plasma gas atmosphere, plasma illumination [frequency 20 KHz, high frequency electric power 100 W and plasma illumination time 60 second] was done under atmospheric pressure.

#### [0076] (2) Grafting treatment

Next, cloth was removed from inside equipment, graft polymerization reaction was done. It did polymerization reaction, making use of polymerization tube of capacity 160 ml which Teflon pipewhich in bottom is cut off in 2 to 3 cm 3 to 4 was inserted, with gas phase graft polymerization. acrylic acid 2 ml was inserted in polymerization tube as hydrophilic monomer. Next, it inserted cloth which parallel flat plate atmospheric pressure plasma treatment is done in polymerization tube, placed on Teflon pipe. It substituted inside polymerization tube with nitrogen gas, outgassing did and the vacuum did in 0.1 Torr (Approximately 13.3 Pa), kept while reacting in vacuum. It reacted, with temperature 70 °C 8-hour.

[0077] Graft polymer quantity of cloth which it acquires was 0.5 weight % vis-a-vis total weight of cloth.

#### [0078] Test Example 1 absorbing water test

With JIS L 1096 method A, hygroscopic of cloth which is acquired with the Working Example 1 and Comparative Example 1 was appraised. result is shown in Table 1.

[0079]

[Table 1]

[0080] \* water absorption time, exceeds 1 second or less, and 1 second, but there was a dripping site of 3 second or less, but there was not a site which exceeds the 3 second.

[0081] From result which is shown in Table 1, as for cloth of the Working Example 1, as for one surface it is a hygroscopic, other one surface is not a hygroscopic for most part, it

に対して、比較例 1 の布帛は両面ともグラフト化されて親水基を有しているため、両面が吸水性であり、表裏異機能が得られていないことがわかる。

understands that it has possessed front and back strange function which is superior. Vis-a-vis this, as for cloth of Comparative Example 1 also both sides being done, grafting because it has possessed hydrophilic group, both sides is the hygroscopic, it understands that front and back strange function is not acquired.

#### 【0082】試験例 2 XPSによる表面分析

実施例 1 で得られた布帛表面に存在するアクリル酸のカルボキシル基をトリフルオロエタノールでエステル化した後、XPSにより、プラズマ照射面及びプラズマ非照射面の表面の元素分析を行った。また、比較のために、プラズマ処理前の布帛の表面についても、エステル化処理したものについて元素分析を行った。

[0082] It depends on Test Example 2 XPS surface analysis

Elemental analysis of surface of plasma illumination aspect and plasma non-irradiating surface was done carboxyl group of acrylic acid which exists in cloth surface which is acquired with Working Example 1 esterification after doing, with XPS with the trifluoroethanol. In addition, for comparing, concerning surface of cloth before the plasma treatment, elemental analysis was done concerning those which esterification are done.

【0083】アクリル酸のカルボキシル基を $-CH_2CF_3$ で置換し、エステル化するために、トリフルオロエタノール密閉処理(65°C、8時間)を下記の条件にて行った。

[0083] Carboxyl group of acrylic acid was substituted with  $-CH_2CF_3$ , in order the esterification to do, trifluoroethanol sealing (65°C and 8-hour) was done with below-mentioned condition.

#### 【0084】

[0084]

密封バイアル瓶(20cc)

Sealing up vial bottle (20 cc)

トリフルオロエタノール 40mg (0.02 mol/L)

Trifluoroethanol 40 mg (0.02 mol/l)

DCC 4mg (0.001 mol/L)

DCC 4 mg (0.001 mol/l)

ピリジン 62mg (0.04 mol/L)

Pyridine 62 mg (0.04 mol/l)

XPSは、Φ Quantum 2000を用いて下記の条件にて行った。

It did XPS, with below-mentioned condition making use of the Quantum 2000.

【0085】分析領域: 100 μmΦ

[0085] Analysis region: 100 μm

X強度: 15 kV、24.3W

X intensity: 15 kV and 24.3W

パスエネルギー: 187.85 eV (wide) / 23.50 (narrow)

Path energy: 187.85 eV (wide) / 23.50 (narrow)

結果を表 2 に示す。

Result is shown in Table 2.

#### 【0086】

[0086]

[Table 2]

【表 2】

XPS 表面元素分析 (at. %)

| 分析試料             | 元素   |      |     |      |
|------------------|------|------|-----|------|
|                  | C    | O    | N   | F    |
| 実施例 1 の<br>布帛(表) | 70.9 | 22.0 | 3.2 | 1.8  |
| 実施例 1 の<br>布帛(裏) | 71.6 | 26.2 | 1.0 | 0.5  |
| 未処理の<br>布帛       | 75.1 | 24.1 | 0.6 | <0.1 |

【0087】アクリル酸基が $-CH_2CF_3$ で置換されているため、実施例 1 の布帛の表面（プラズマ処理面）には、裏面（プラズマ非処理面）の 3.6 倍のフッ素原子が存在しており、従って、表面の親水性基は裏面の親水性基の 3.6 倍と算出することができる。

【0088】実施例 1 の布帛の表の分析結果を図 6 に、実施例 1 の布帛の裏の分析結果を図 7 に、処理前の布帛の分析結果を図 8 に示す。

#### 【0089】試験例 3 色濃度

実施例 1 及び比較例 1 にて処理された布帛を、それぞれカチオン染料 [EstrolRed, 商品名, 住友化学 (株) 製] を用いて約 95℃ で染色した。

【0090】実施例 1 の布帛は、片面のみが染着し、他の一面は染着しなかった。一方、比較例 1 の布帛は両面が染着しており、各面の染着の程度は、目視では差が認められなかった。

【0091】染色後、実施例 1 の布帛の表面と裏面の色濃度を、シコマック ("SICOMUC", 登録商標, (株) 住友化学分析センター) 20 ソフト内蔵マクス分光光度計を用いて測定した。裏面（プラズマ非照射面＝染着していない面）の色濃度を 100% とした場合、表面（プラズマ照射面＝染着面）の色濃度は 318.1% であった。

#### 【0092】実施例 2

[0087] Because acrylic acid group is substituted with  $-CH_2CF_3$ , fluorine atom of the 3.6-fold of back surface (plasma untreated surface) to exist in surface (plasma treatment surface) of cloth of the Working Example 1, therefore, 3.6-fold of hydrophilic group of back surface it can calculate the hydrophilic group of surface.

[0088] Analysis result in chart of cloth of Working Example 1 in Figure 6, the analysis result of reverse side of cloth of Working Example 1 in Figure 7, the analysis result of cloth before treating is shown in Figure 8.

#### [0089] Test Example 3 colors concentration

You dyed with approximately 95℃ cloth which was treated with the Working Example 1 and Comparative Example 1, making use of respective cationic dye [EstrolRed, tradename, Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5307) make].

[0090] Only one surface dye exhaustion did cloth of Working Example 1, dye exhaustion did not do other one surface. On one hand, as for cloth of Comparative Example 1 both sides had done, the dye exhaustion as for extent of dye exhaustion of each surface, with visual could not recognize difference.

[0091] After dyeing, it measured surface of cloth of Working Example 1 and the color concentration of back surface, making use of ti frame ick ("SICOMUC", registered trademark and Sumitomo Chemical Analysis Service, Ltd.) 20 software built-in MacBeth spectrophotometer. When color concentration of back surface (plasma non-irradiating surface = dye exhaustion it has not done surface) is designated as 100%, color concentration of surface (plasma illumination surface = dye exhaustion surface) was 318.1%.

#### [0092] Working Example 2

## (1) プラズマ処理

ポリエステル (PET) 編物 [幅 50 cm、長さ約 1 m、目付 135 g/m<sup>2</sup>] を、送りスピードを 2.5 mm/min とする以外は実施例 1 の (1) プラズマ処理と同様にしてプラズマ処理を行った。

## [0093] (2) グラフト化処理

次いで、装置内から布帛を取り出し、重合反応装置に入れ、約 0.1 Torr (約 13.3 Pa) に減圧後、含浸法によるグラフト重合反応を行った。イケウチ (株) 製のスプレーガン (微霧発生ノズル BIM タイプ) を用い、1 m/min で 0.5 m 幅の布帛を移動させ、布帛のプラズマ処理された面にアクリル酸を噴霧した。アクリル酸は、噴霧量が 0.5 L/min となるように、窒素ガスと共に吹き付けた。噴霧した後、圧力約 300 Torr (約 40 kPa) 80 °C にて 24 時間加熱した。

[0094] 得られた布帛のグラフト重合体量は、布帛の全重量に対して 0.5 重量% であった。

## [0095] 試験例 4 吸水性及び耐洗濯性試験

実施例 2 にて処理された布帛を用いて、吸水性及び耐洗濯性を評価した。洗濯は、JIS L-0217 洗濯 103 法に従って 50 回繰り返し、10 回洗濯した後と 50 回洗濯した後に、布帛の表面 (プラズマ照射面) と裏面 (プラズマ非照射面) の吸水時間を、JIS L-1096 吸水速度 A 法 (滴下法) に従って測定した。結果を下記表 3 に示す。

## [0096]

[表 3]

|         | 吸水性の評価 (JIS L 1096A 法) |                  |
|---------|------------------------|------------------|
|         | 表面<br>(プラズマ照射面)        | 裏面<br>(プラズマ非照射面) |
| 10 回洗濯後 | 1 秒以下                  | 300 秒以上          |
| 50 回洗濯後 | 1 秒以下                  | 300 秒以上          |

[0097] 表 3 に示した結果より、実施例 2 の布帛は、片面は吸水性であり、他の一面はほとんど吸水性がなく、優れた表裏異機能を有していることがわかる。また、10 回洗濯後も 50 回洗濯後も、表面の吸水性は 1 秒以下であり、50 回洗濯後も表面の吸水性が維持されているこ

## (1) Plasma treatment

Polyester (PET) knit article [ width 50 cm and length approximately 1m, weight 135 g/m<sup>2</sup> ], other than designating feed speed as 2.5 mm/min, plasma treatment was done with as similar to (1) plasma treatment of Working Example 1.

## [0093] (2) Grafting treatment

Next, it removed cloth from inside equipment, inserted in the polymerization reaction equipment, in approximately 0.1 Torr (Approximately 13.3 Pa) after vacuum, it did graft polymerization reaction due to impregnation method. Making use of spray gun (Minute mist occurrence nozzle BIM type) of イケウチ Ltd. make, moving cloth of 0.5m width with 1 m/min, plasma treatment of cloth spraying it did the acrylic acid on surface which is done. In order for atomized amount to become 0.5 liter/min, with nitrogen gas it blew the acrylic acid. spraying after doing, 24 hours it heated with pressure approximately 300 Torr (Approximately 40 kPa) 80 °C.

[0094] Graft polymer quantity of cloth which it acquires was 0.5 weight % vis-a-vis total weight of cloth.

## [0095] Test Example 4 hygroscopic and washing resistance test

hygroscopic and resistance to laundering were appraised making use of cloth which was treated with Working Example 2. Following to JIS L-0217 laundry method 103, 50 time repetition and the 10 times after washing and 50 time after washing, surface of the cloth ( plasma illumination surface) with following water absorption time of back surface ( plasma non-irradiating surface ), to JIS L-1096 water absorption rate method A (dropping method), it measured laundry. result is shown in below-mentioned Table 3.

## [0096]

[Table 3]

[0097] From result which is shown in Table 3, as for cloth of the Working Example 2, as for one surface it is a hygroscopic, other one surface is not a hygroscopic for most part, it understands that it has possessed front and back strange function which is superior. In addition, after 10 times washing and after

とがわかる。耐洗濯性は、布帛を衣料として実用化する際に重要な性質であり、通常、50回以上の洗濯に耐えることが実用性の基準として評価される。

# 【0098】試験例5 グラフト率の評価

実施例2で得られた布帛を用いて、グラフト率を測定した。グラフト率は、メチレンブルー（以下、“Mb”とする）を用いた測定方法 [Mb法, G.F.Danidson and T.P.Nevell, The Journal of the Textile Institute, Transactions, p.T59, March 1948 参照] により求めた。即ち、Mb溶液に実施例2の布帛を浸漬させると、Mbイオンが布帛表面のカルボキシル基に反応し、Mb溶液濃度が低下する。従って、Mb溶液の濃度を吸光度を測定して求め、Mbイオンに反応したモノマー重量を算出した。

【0099】グラフト率は、一般に下記式(1)に従って求めることができる。

【0100】

【数1】

$$\text{グラフト率} = \frac{\text{処理後の布帛重量} - \text{未処理布帛重量}}{\text{未処理布帛重量}} \times 100(\%) \quad \text{式(1)}$$

【0101】Mbイオンに反応したモノマー重量は、“処理後の布帛重量－未処理布帛重量”に相当するので、上記式(1)に当てはめて、グラフト率を算出した。

【0102】グラフト率は、グラフト処理直後、及びJIS L-0217 洗濯 103法に従って、5、10、30及び50回洗濯後に測定した。結果を図9に示す。

【0103】図9に示した結果より、50回洗濯後にも、グラフト化された状態が維持されていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】布帛（織編物）の吸水拡散機構のモデル図

【図2】連続式大気圧プラズマ処理装置の概念図

【図3】吹き出し型大気圧プラズマ処理装置の概念図

50 time washing, the hygroscopic of surface is 1 second or less, also after 50 time washing it understands that hygroscopic of surface is maintained. washing resistance when cloth utilizing as clothing, is important property, usually, withstanding laundry of 50 time or greater it is appraised as reference of practicality.

# {0098} Appraisal of Test Example 5 grafting ratio

grafting ratio was measured making use of cloth which is acquired with the Working Example 2. It sought grafting ratio, with measurement method [MB method, G.F.Danidson and T.P.Nevell, The Journal of the Textile Institute, Transactions, p.T59, March 1948 reference] which uses methylene blue (Below, "MB" with it does). Namely, when cloth of Working Example 2 is soaked in MB solution, MB ion reacts to carboxyl group of cloth surface, MB solution concentration decreases. Therefore, concentration of MB solution measuring absorbance, it sought, it calculated monomer weight which reacts to MB ion.

{0099} Following to below-mentioned Formula (1) generally, to seek it is possible grafting ratio.

{0100}

[Mathematical Formula 1]

{0101} Because monomer weight which reacts to MB ion to is suitable "cloth weight - untreated cloth weight after treating", fitting in above Formula (1), it calculated the grafting ratio.

{0102} Grafting ratio, immediately after grafting, following to and the JIS L-0217 laundry method 103, measured after 5, 10, 30 and 50 times laundry. result is shown in Figure 9.

{0103} From result which is shown in Figure 9, it understands even after 50 time washing that state which grafting is done is maintained.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Model diagram of absorbed water scattering mechanism of cloth (weave or knit material)

[Figure 2] Conceptual diagram of continuous system atmospheric pressure plasma treatment equipment

[Figure 3] Conceptual diagram of blowing out type atmospheric pressure plasma treatment equipment

【図 4】実施例 1 で用いる連続式大気圧プラズマ処理装置のプラズマ照射部の概念図

[Figure 4] Is used with Working Example 1 conceptual diagram of plasma illumination section of continuous system atmospheric pressure plasma treatment equipment which

【図 5】従来の平行平板型プラズマ処理装置の概念図

[Figure 5] Conceptual diagram of conventional parallel flat plate type plasma treatment equipment

【図 6】試験例 2 の表面分析測定結果を示す図（実施例 1 - 表）

[Figure 6] Figure which shows surface analysis measurement result of Test Example 2 ( Working Example 1 - chart)

【図 7】試験例 2 の表面分析測定結果を示す図（実施例 1 - 裏）

[Figure 7] Figure which shows surface analysis measurement result of Test Example 2 ( Working Example 1 - reverse side)

【図 8】試験例 2 の表面分析測定結果を示す図（未処理品）

[Figure 8] Figure which shows surface analysis measurement result of Test Example 2 ( untreated article )

【図 9】試験例 5 の結果を示す図。

[Figure 9] Figure which shows result of Test Example 5.

【符号の説明】

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

(A) 疎水性の繊維物の吸水拡散のモデル図

(A) Model diagram of absorbed water scattering of hydrophobic weave or knit material

(B) 両面が親水性の繊維物の吸収拡散のモデル図

(B) Both surfaces model diagram of absorption scattering of hydrophilic weave or knit material

(C) 親水性面と疎水性面を併有した繊維物の吸水拡散のモデル図

(C) Hydrophilic surface and hydrophobic surface combining is done model diagram of absorbed water scattering of the weave or knit material which

(1) 疎水性領域

(1) Hydrophobic domain

(2) 親水性領域

(2) Hydrophilic domain

(3) 水滴

(3) Water drop

(4) 水分浸透層

(4) Water permeation layer

1 : 放電発生用電極

1: Electrode for discharge occurrence

2 : 整合器

2: Matching device

3 : 高周波電源 (RF)

3: High frequency power supply (RF)

4 : 冷却系

4: Cooling system

5 : 対電極

5: Counterelectrode

6 : ノズル状ガス出口

6: Nozzle gas outlet

7 : プラズマ

7: Plasma

8 及び 9 : 無機絶縁物

8 and 9: Inorganic insulator

10: プラズマ発生用ガス供給系

10: Gas supply system for plasma generation

11: 希釈ガス供給系

11: Dilution gas supply system

12: 放電空間

12: Discharge space

13: 被処理物 (織編物又は不織布)

13: Matter being treated ( weave or knit material or nonwoven fabric )

14: 排気系

14: Exhaust system

15: 真空容器 (ベルジャー)

15: Vacuum container (bell jar)

16及び17: 絶縁物

16 and 17: Insulator

18: 放電発生用電極

18: Electrode for discharge occurrence

19: 対電極

19: Counterelectrode

20: 高周波電源

20: High frequency power supply

21: 整合器

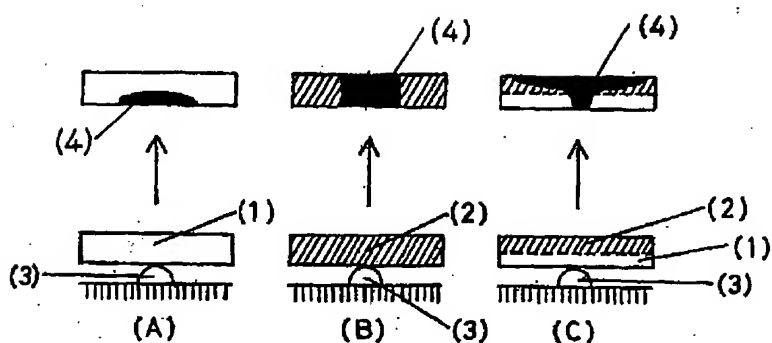
21: Matching device

22: 被処理物 (織編物又は不織布)

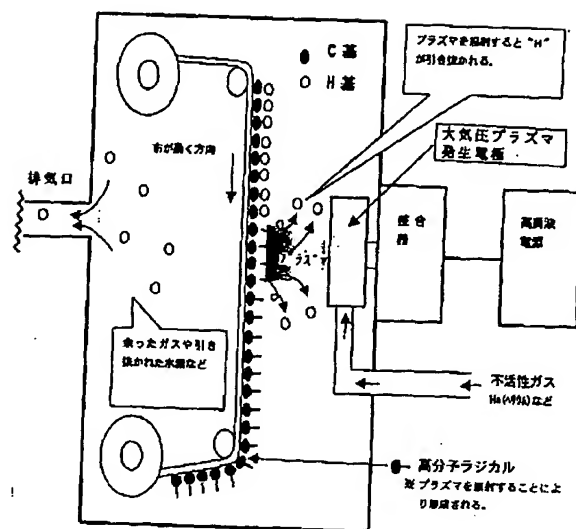
22: Matter being treated ( weave or knit material or nonwoven fabric )

【図 1】

[Figure 1]

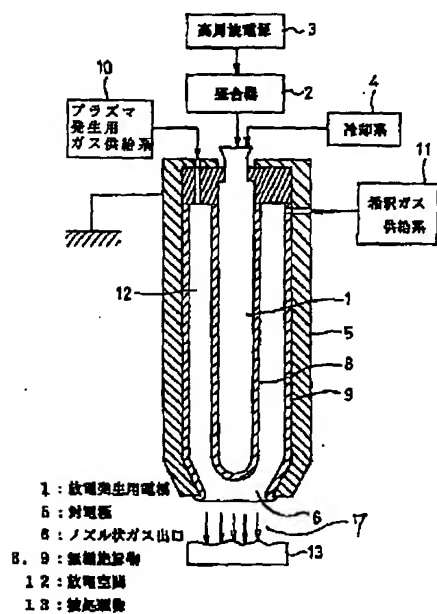


【図2】



[Figure 2]

【図3】

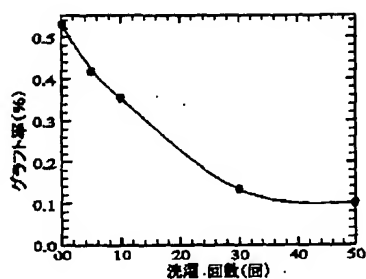


[Figure 3]



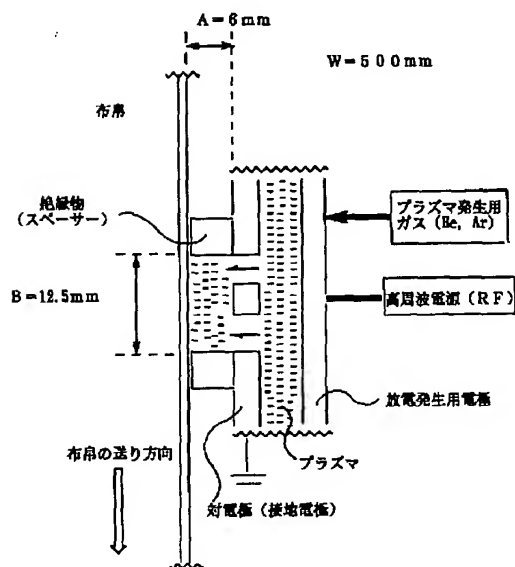
【図 9】

[Figure 9]



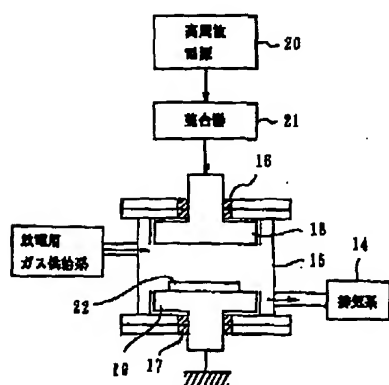
【図 4】

[Figure 4]



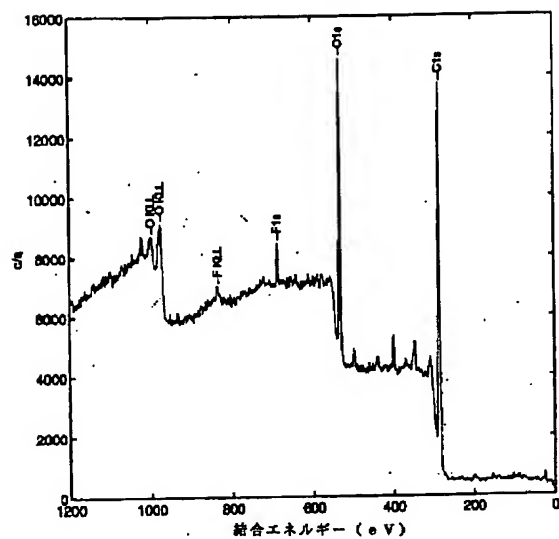
【図 5】

[Figure 5]



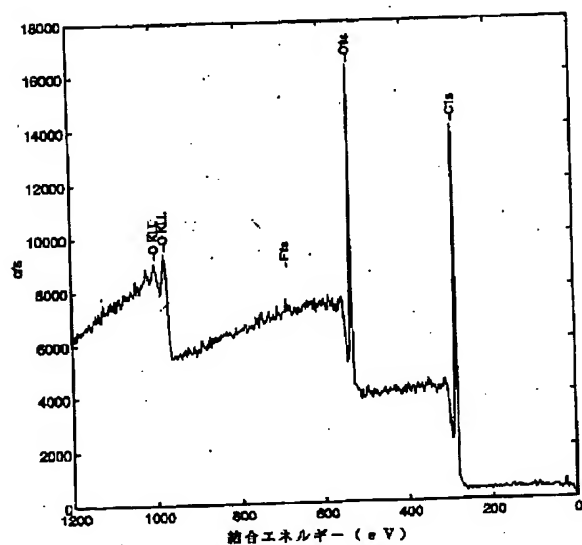
【図 6】

[Figure 6]



【図 7】

[Figure 7]



【図 8】

[Figure 8]

